

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C01B 33/12
HD1M 2/16

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96106958.9

[45]授权公告日 2000年5月24日

[11]授权公告号 CN 1052704C

[22]申请日 1996.7.19 [24]优先权日 2000.3.10

[21]申请号 96106958.9

[30]优先权

[32]1995.7.20 [33]DE [31]19526476.2

[73]专利权人 德古萨-于尔斯股份公司

地址 德国马尔

[72]发明人 拉尔夫·劳施 海因茨·埃施
罗伯特·库尔曼 冈特·蒂尔克
卡尔·迈尔 沃尔特·梅森

[56]参考文献

CN89103349 1990.5.16

CN92105154 1993.2.24

CN92111342 1993.4.14

EP0157703 1985.10.9

EP0341383 1989.11.15

EP0407262 1991.10.9

WO9119672 1991.12.26

WO9509127 1995.4.6

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 甘玲

审查员 曹兴成

权利要求书 2 页 说明书 26 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 沉淀二氧化硅

[57]摘要

具有 4~18% (重量) 的硫酸钠含量, 特别是具有如下物化数据的沉淀二氧化硅: 硫酸钠含量为 4~14% (重量); BET 表面积为 100~190m²/g; 无水状态的 DEB 吸附量为 208~250g/100g; 干燥损失为 3.0~6.5% (重量); 用 ALPINE 喷气筛的筛上物: >63 μ m 为 \leq 10.0% (重量), >150 μ m 为 \leq 0.1% (重量), >250 μ m 为 \leq 0.01% (重量); 该沉淀二氧化硅的制备方法是向沉淀器中加入热水, 在搅拌下加入水玻璃, 然后加热该混合物并在沉淀过程中保持该温度。在该过程中同时加入水玻璃和硫酸。然后将沉淀二氧化硅从悬浮液中分离, 将含有硫酸钠的滤饼用喷雾干燥器干燥并粉碎。该沉淀二氧化硅可用于制备电池隔板。

ISSN 1000-8427 4

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1、一种沉淀二氧化硅，其特征在于其物化数据为：

硫酸钠含量： 4~18%（重量）

B E T 表面积： 100~190m² / g

D B P 吸附量 无水： 208~250 g / 100 g

干燥损失 2h / 105℃： 3.0~6.5%（重量）

用ALPINE 喷气筛的筛上物： >63μ m ≤10.0%（重量）
>150μ m ≤0.1%（重量）
>250μ m ≤0.01%（重量）

2、根据权利要求1的沉淀二氧化硅，其中硫酸钠含量为4~14%（重量）。

3、权利要求1或2的的沉淀二氧化硅的制备方法，其特征在于，将热水加入到一个沉淀器中，在搅拌下加入SiO₂·Na₂O 模数为3.22±0.05g的水玻璃，即其中SiO₂为22.73±0.70%（重量），Na₂O为8.9±0.20%（重量），比重为1.362±0.025g/ml，直达到7±1的碱度值，然后将该混合物加热至温度为89~93℃，在整个沉淀过程中保持该温度，在碱度值保持7±1的情况下，在沉淀器的两个不同部位中的一个位置继续加入具有与前述相同组成的水玻璃的溶液和并同时在另一个位置加入硫酸，然后将沉淀二氧化硅悬浮液用硫酸酸化至pH值为3.0~4.0，将固含量为72~88克/升的该沉淀二氧化硅悬浮液用一种压滤机分离，将所得未经洗涤的含硫酸钠的滤饼用水和机械剪切力进行浆化，用一个带有离心喷雾器的喷雾干燥器以8500~10000rpm的转速进行干燥并用一个滚压机碾碎。

4、按照权利要求 3 的制备方法，其特征在于将滤饼通过用水洗涤使其硫酸钠含量调整为基于干燥沉淀二氧化硅的 4.0~8.5%。

5、按照权利要求 3 的制备方法，其特征在于在再酸化至 pH 值为 8.5 后，接着进行一个 30 分钟的老化步骤，然后将产品酸化至 pH 值为 3.0~4.0。

6、按照权利要求 3 的制备方法，其特征在于用一种旋转闪蒸干燥器代替喷雾干燥器，其中未经洗涤的沉淀二氧化硅滤饼具有 29~37%（重量）的固含量。

7、按照权利要求 3 的制备方法，其特征在于碾磨二氧化硅时用一种错流磨代替滚压机。

8、权利要求 1 或 2 的沉淀二氧化硅在电池隔板中的应用。

9、权利要求 1 或 2 的沉淀二氧化硅在铅酸电池的聚乙烯-二氧化硅电池隔板中的应用。

10、含有权利要求 1 或 2 中的沉淀二氧化硅的电池隔板。

说明书

沉淀二氧化硅

本发明涉及一种沉淀二氧化硅，其制备方法，以及在电池隔板中的应用。

人们知道沉淀二氧化硅可用于制造微孔聚乙烯电池隔板。(USP 3, 351, 495, USP 4, 024, 323, USP 4, 681, 750)。所说二氧化硅的一个一般特点是在沉淀反应过程中产生的盐在过滤时通过水洗而从滤饼中除去，降低到了低至 $\leq 2.5\%$ (重量)的含量。该 $\leq 2.5\%$ (重量)的盐含量是指以二氧化硅干基测定的盐含量。在滤饼中，它相当于 0.625% 的盐含量 (请参见，例如，USP 4, 681, 750, 第8栏，实施例1，第20~23行，以及表1，实施例1~3)。

本发明提供一种具有 $4 \sim 18\%$ (重量)硫酸钠含量的沉淀二氧化硅。更具体地说，该沉淀二氧化硅以下列物化数据为特征：

硫酸钠含量:	4~18, 特别是4~14% (重量)
BET 表面积 (DIN 66131):	100~190m ² /g
DBP 吸附量 (无水)	
(DIN 53601, ASTM D 2414):	208~250g / 100g
干燥损失 (2h/ 105°C)	3.0~6.5% (重量)
(DIN ISO 787/ II, ASTM D 280, JIS K 5101/21):	
用ALPINE 喷气筛的筛上物:	> 63 μ m \leq 10.0% (重量)
	> 150 μ m \leq 0.1% (重量)
	> 250 μ m \leq 0.01% (重量)

本发明还提供一种具有 $4 \sim 18\%$ (重量)硫酸钠含量的沉淀二氧化硅的制备方法，该沉淀二氧化硅尤其具有下列物化性质：

硫酸钠含量:	4~18, 特别是4~14% (重量)
BET 表面积 (DIN 66131):	100~190m ² /g
DBP 吸附量 (无水)	
(DIN 53601, ASTM D 2414):	208~250g / 100g

干燥损失 (2h/ 105°C)

(D I N I S O 787/ II, ASTM D 280, 3.0~6.5% (重量)

JIS K 5101/21) :

用ALPINE 喷气筛的筛上物:

$> 63 \mu\text{m} \leq 10.0\%$ (重量)

$> 150 \mu\text{m} \leq 0.1\%$ (重量)

$> 250 \mu\text{m} \leq 0.01\%$ (重量)

该制备方法的特征在于: 将热水加入到一个沉淀容器中, 在搅拌下将一种具有 3.22 ± 0.55 的 $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 模数的水玻璃 ($\text{SiO}_2 = 27.73 \pm 0.70\%$ (重量), $\text{Na}_2\text{O} = 8.9 \pm 0.20\%$ (重量), 比重为 $1.362 \pm 0.025 \text{ g/ml}$) 加入到上述容器中直到得到 7 ± 1 的碱度值 (碱度值为中和 100 ml 的原料溶液所需要消耗的 1 N HCl 的毫升数, 用酚酞为指示剂), 然后将该混合物加热至温度为 $90 \sim 93^\circ\text{C}$, 在产生沉淀过程中一直保持此温度, 在此过程中于两个不同地点同时进一步加入相同组成的水玻璃和硫酸, 加入的方式是保持碱度值为 7 ± 1 , 然后将沉淀二氧化硅的悬浮液用硫酸酸化至 pH 为 $3.0 \sim 4.0$, 将此固含量为 $72 \sim 88 \text{ g/l}$ 的沉淀二氧化硅悬浮液通过压滤而分离, 将所得到的含有硫酸钠的未经洗涤的滤饼用水和机械剪切力进行液化 (浆化), 用一个离心雾化器在 $8500 \sim 10000 \text{ rpm}$ 的转速下进行喷雾干燥, 并用一个滚压机磨碎。

所用的硫酸可以是浓度为 $90 \sim 98\%$ (重量), 优选为 $93 \sim 95\%$ (重量) 的浓硫酸。

在沉淀过程中, 当水玻璃溶液和硫酸溶液同时计量时, 可以保持 $9800 \sim 11700 \text{ kg/h}$ 的水玻璃溶液加入速度和 $1300 \sim 160 \text{ kg/h}$ 的硫酸的加入速度。

在本发明的一个实施方案中, 在沉淀过程于 $90 \sim 93^\circ\text{C}$ 进行 90 分钟以后可以停止加入水玻璃溶液, 而硫酸可以继续加入直至 pH 达到 8.5。然后可以停止加入硫酸并将二氧化硅分散体在 $90 \sim 93^\circ\text{C}$ 老化 30 分钟。在该老化过程以后, 可以重新加入硫酸并将分散体酸化至 pH 为 $3.0 \sim 4.0$ 。

在本发明的一个实施方案中, 可以用一种旋转闪蒸 (spin flash) 干燥器代替喷雾干燥器, 在这种情况下未洗涤的滤饼可以具有 $29 \sim 37\%$ (重量) 的固含量并且有可能研磨而分配。

在本发明的另一个实施方案中，在研磨二氧化硅时可用一种错流磨代替滚压机。

本发明还提供一种硫酸钠含量为4 ~ 10 % (重量) 的沉淀二氧化硅在电池隔板，特别是在铅-酸电池的聚乙烯-二氧化硅电池隔板中的应用。该沉淀二氧化硅更具体地是具有如下物化数据：

硫酸钠含量：	4~18，特别是4~14% (重量)
BET 表面积 (DIN 66131) :	100~190m ² /g
DBP 吸附量 (无水)	
(DIN 53601, ASTM D 2414) :	208~250g / 100g
干燥损失 (2h/ 105°C)	
(DIN ISO 787/ II, ASTM D 280,	3.0~6.5% (重量)
JIS K 5101/21) :	
用ALPINE 喷气筛的筛上物:	> 63μm ≤10.0% (重量)
	> 150μm ≤0.1% (重量)
	> 250μm ≤0.01% (重量)

按照本发明的沉淀二氧化硅可以以50 ~ 75 % (重量) 的浓度用于铅-酸电池的电池隔板 (微孔分离元件) 中。

本发明的沉淀二氧化硅用于电池的微孔隔离元件的生产，该生产过程包括将高分子量聚乙烯、沉淀二氧化硅、加工液和稳定剂充分混合，再通过挤压进一步加工该粉末混合物得到一种厚度为0.2 ~ 0.5 mm 的膜并抽出加工液。

用含有硫酸钠的喷雾干燥的本发明的二氧化硅制备电池隔离膜可以按照已知的方法进行，例如按照USP 3,351,495, USP 4,237,083 或者DE-AS 1496123 的方法进行。

本发明还提供一种含有本发明的沉淀二氧化硅的电池隔板。在本发明的一个实施方案中，本发明提供一种用于铅-酸电池的电池隔板，它由含有本发明的沉淀二氧化硅的聚乙烯构成。

按照本发明的具有4 ~ 18 % (重量)，特别是4 ~ 14 % (重量) (相对于2 h / 105 °C以后的干基) 的盐含量的沉淀二氧化硅可以用一种比迄今为止

已有的方法明显更经济的方法来制备。其原材料、水和能源的可调消耗线性下降7~12% (重量), 这大约为总的生产成本的5%。另外, 由于洗涤时间 (如果有) 的减少也可使过滤过程的固定生产成本明显降低。洗涤水的消耗也可全部或部分地免除。在干燥部分可以节省高达40%的能源。当二氧化硅研碎时高的盐含量可以提高生产量。高的体相和夯实密度可导致包装和运输费用的减少。

除了这些明显的经济优势以外, 废水中的盐负载量也明显地减少; 当残留的盐量为1.5% (重量) 时有97%的在二氧化硅制备过程中产生的盐进入到废水中, 而当残留的盐量为大约10% (重量) 时仅有84%的产生的盐进入到废水中, 废水中的盐负载量减少了相对于总产生盐量的13~14%。

如果按照标准方法将本发明的沉淀二氧化硅加工成聚乙烯-SiO₂ 电池隔板。所说的二氧化硅在模制压力和扭矩值方面表现出非常稳定的加工性能。低盐(1~2%)、喷雾干燥的二氧化硅加工起来即使不是不可能也是非常困难的, 而本发明的二氧化硅在这方面一直没有表现出缺点。高的盐含量可防止聚合物-二氧化硅熔融物的粘度太高从而可防止在挤压机中产生过高的熔融压力, 这将导致过高的扭矩。

令人惊奇的是, 在电池酸中储存两星期以后, 以本发明的二氧化硅制备的PE-SiO₂ 隔板仅表现出含有盐含量仅为1~2%的二氧化硅的隔板的电阻率的66%, 尽管按照本发明的二氧化硅的SiO₂ 含量较低, 这将使人们期望增加电阻率。

实施例

将下列原材料在一个高速均质器中充分混合而形成一种粉状混合物;

- 9.8~10.9% (重量) 的超高分子量聚乙烯
- 0.1~0.2% (重量) 的炭黑母炼胶 (master batch)
- 0.1~0.3% (重量) 的稳定剂
- 28.5~29.3% (重量) 的沉淀二氧化硅
- 60.3~60.6% (重量) 的矿物油

然后将该混合物在一个双螺旋挤压机中于175~190℃的温度下进行加工。用一个平板模具然后通过一个研光机加工形成隔板薄膜。该薄膜的厚度为0.2~0.25 mm。

在挤压和研光过程以后接 进行抽提。到抽提结束时，大部分矿物油通过用正己烷抽提而被除去。被隔板薄膜吸附的正己烷通过在室温下干燥而被除去。

试验所用的沉淀二氧化硅是 Na_2SiO_3 含量为 $<2.5\%$ （重量）的喷雾干燥和旋转闪蒸干燥形式的二氧化硅和按照本发明的 Na_2SiO_3 含量在 $4 \sim 18\%$ （重量）范围内的相应二氧化硅。下列具有低 Na_2SiO_3 含量的二氧化硅与具有高 Na_2SiO_3 含量的二氧化硅进行了对比：

低 Na_2SO_4 含量	高 Na_2SO_4	
实施例1 (A)	实施例 4	喷雾干燥二氧化硅
实施例2 (B)	实施例 5	
实施例3 (C)	实施例 6	
实施例7 (D)	实施例1 0	旋转闪蒸干燥二氧化硅
实施例8 (E)	实施例1 1	
实施例9 (F)	实施例1 2	

评价的特性是二氧化硅的吸收能力和混合物制备过程中该混合物的流动性能。在计量过程和混合物的挤压过程中还测定挤压机轴上的扭矩和模具前面的熔融压力。

扭矩的测量根据驱动马达的能耗进行，并以占最大可容许能量消耗的百分数来表征。

以巴为单位的熔融压力用一个压力池进行测量，将压力池的传感器浸入到桶壁前面的熔融物中。测定点位于螺杆末端与模具起点之间。

所得到的隔板薄膜进行下列试验：

电阻率的测定

隔板薄膜的电阻率是以基于薄膜厚度的板电阻而进行测量的，将在酸槽中的薄膜样品进行电阻率试验。

单位： $\text{m}\Omega \times \text{英寸}^2 / \text{密耳}$

设备：

- 电池试验仪9100-2 低电阻试验系统

生产厂商: 美国帕里科仪器实验室

- 水浴/ 温度控制

对制得样品的薄膜厚度进行了测定。精度为 $\pm 0.01 \text{ mm}$ 。样品存放在电池酸中。在电池酸中存放20分钟以后, 将样品逐个放到合适的电池试验设备中。测定过程按照电池试验仪的操作规程启动, 并记录相应的测量数据。从测得数据得出算术平均值。再将测过的样品重新放入电池酸中。在电池酸中放置24小时后, 将样品逐个放到合适的电池试验设备中。按照电池试验仪的操作规程启动测定过程, 并记录相应的测量数据。从测得数据得出算术平均值。

拉伸强度和断裂伸长率的测定

通过拉伸膜样品直至其断裂而测定隔板薄膜的拉伸强度和断裂伸长率。在此过程中伸长速率保持为常数。测定伸长率和所施用的力。

设备:

- 通用试验机器, TZM 771 20 KN型

生产厂商: 奥拓伍尔波特威尔克有限公司

- 辅助设备: 用于薄膜的气动夹具

生产厂商: Otto Wolpert Werke GmbH

- 辅助设备: 装载池500N

生产厂商: Otto Wolpert Werke GmbH

- 薄膜轧切机

将每个样品切成4条(与挤压方向CMD交叉)尺寸为 $100 \text{ (CMD)} \times 25 \text{ (MD)} \text{ mm}$ 的条状物。测定该条状物的膜层厚度, 精度为 $\pm 0.01 \text{ mm}$ 。按照操作规程开动通用试验机器。将单个试验条夹在通用试验机的气动夹具中使得夹具之间具有一个 50 mm 的空隙。对每个夹具的条状物夹压深度为 25 mm 。将装载池按照操作规程调零。测定范围为 $0 \sim 50 \text{ N}$ 。施用的拉伸速度为 500 mm/min 。启动测定步骤。从测得的数据得出算术平均值。

评价:

“拉伸强度”: 负荷 N / 表面积 (mm^2) (试验条宽度 \times 试验条厚度)

- 拉伸强度 (N / mm^2)

“断裂伸长率”: 基于夹具之间的起始长度的、断裂后的样品的总长度乘以 100% 得到断裂伸长率。

挤压薄膜的刺穿阻力 (刺穿试验)

通过用带有半球形尖端的圆柱形针穿透样品而测定隔板薄膜的刺穿阻力。所产生的最大负荷确定为刺穿阻力。

设备:

- 带数字控制的用于拉伸和压力测量的试验装置: 型号为TCD-200

生产厂商: Chatillon Force Measurement Division, 美国Greensboro

- 拉伸和压力测定装置: DFI-10, 测量范围0~50 N, 刻度0.05 N

生产厂商: Chatillon Force Measurement Division 美国Greensboro

- 用圆钢制的针

- 钢座台架

- 板钢穿孔屏

将制得的样品 (样品尺寸: 150 × 180 mm) 放置在支撑台架上并用穿孔屏固定。启动测量装置。每个样品 (最少3个) 测定5次。当每个独立的测量过程结束时, 从压力测定仪的指示器上读取刺穿力 (单位为N) 并记录下来。从测得的数据得出算术平均值。

挤压薄膜的皱缩测定

通过校准并用数字表示在薄膜生产过程、主要是油抽提过程中产生的尺寸变化而测定隔板薄膜的长度和宽度的变化 (皱缩)。

设备:

- 0.5 mm刻度的钢计量尺

- 带有半透明玻璃嵌板的灯盒, 尺寸为600 × 350 × 250 mm

- 用于约为5升的水浴的光盘

测量样品 (挤压的纵向方向 (MD) 和挤压的交叉方向 (CMD))。

测量1: 精度为±0.25 mm。将样品进行抽提 (如油抽提工艺说明所教

导的那样)。将抽提的油减少的样品进行测量(挤压的纵向方向(MD)和挤压的交叉方向(CMD))。

测量2: 精度: $\pm 0.25 \text{ mm}$ 。提供样品并按测量1方法处理。然后在去离子水中浸泡60分钟,在水中存放60分钟后,将样品取出并用植物纤维布擦干。然后将样品在室温下存放8小时。对样品进行测定(挤压的纵向方向(MD)和挤压的交叉方向(CMD))。

测量3: 精度: $\pm 0.025 \text{ mm}$

评价:

“因抽提引起的皱缩”: $\text{测量2} / \text{测量1} \times 100 - 100 = X (\%)$

“因水引起的皱缩”: $\text{测量3} / \text{测量2} \times 100 - 100 = X (\%)$

挤压薄膜的油抽提

通过抽提电池隔板薄膜(黑板)而将油转移到一种溶剂中。这种油减少的薄膜相当于隔板生产工艺的最后产品(灰板)。在油抽提过程中,12~14%(重量)的恒定的残留油含量将保留在薄膜中(如果可能)。至此,可将薄膜断面(至少10)用鳄鱼形切纸机切成特定尺寸。

尺寸: MD = 180 mm MD - 机器的移动方向

CMD = 150 mm CMD - 与机器移动方向交叉的方向

从薄膜中抽提油是用正己烷作为抽提剂,在三个10升的精制钢容器中分三个阶段进行。

将所有样品(黑板)称重。精度: $\pm 0.01 \text{ 克}$

将样品逐个地放在溶剂槽中。

在槽中的存留时间:

a) 5~10密耳的膜: 每个溶剂槽每个2分钟

b) 22密耳的膜: 每个溶剂槽每个5分钟

1密耳 = 0.0254 mm

将薄膜在通风橱中连续通风干燥15分钟。

将所有样品(灰板)称重。精度: $\pm 0.01 \text{ 克}$ 。

实施例1 (比较例)：二氧化硅A

在一个75 m³ 的容器中将1680 kg 硅酸钠溶液 (8.90 % (重量) 的Na₂O; 27.73 % (重量) 的SiO₂, SiO₂:Na₂O模数为3.22) 和56.4 m³ 热水混合并将温度调节为90 °C。该混合物的碱度值 (每100 ml 的起始溶液相对于酚酞的1 N HCl 的消耗量) 为7.0。

在90 分钟的时间内, 在保持恒定的碱度值7 和恒定的温度89-91 °C的情况下, 在搅拌下将20910 kg 硅酸钠溶液 (57 °C, 8.90 % (重量) 的Na₂O和27.73 % (重量) 的SiO₂, SiO₂:Na₂O模数为3.22) 和2820 kg 94 % 的硫酸同时加入到该初始混合物中。

然后停止加入硅酸钠溶液, 而继续加入94 % 的硫酸。在30 分钟内和搅拌下将545 kg 硫酸流入到二氧化硅悬浮液中, 使得该悬浮液的pH 值为3.0。悬浮液的固含量为87 g SiO₂ / l。

将沉淀二氧化硅悬浮液用45420 升水稀释, 通过一个压滤机将沉淀二氧化硅分离出来并用水洗涤。

将滤饼 (固含量约为20 % (重量)) 用机械剪切力浆化并加入浓硫酸使pH 值为3.7~4.0, 然后在一个带有高速雾化器转盘的喷雾干燥器中干燥。每小时约有9.0 m³ 的悬浮液被雾化和干燥。转盘转速为10,000 r p m。每小时得到约1.8 吨 (9 m³ ×20 % (重量) =1.8 吨SiO₂) 二氧化硅。热气的入口温度为700~750 °C, 尾气温度为113 °C-118 °C。二氧化硅颗粒在热气流中的平均停留时间约为9~10 秒。通过一个过滤器将喷雾干燥的沉淀二氧化硅从热气中分离, 并用一个滚压机碾碎。其物理化学数据列于表1 中。

实施例2 (比较例)：二氧化硅B

在一个75 m³ 的容器中将1725 kg 硅酸钠溶液 (8.90 % (重量) 的Na₂O; 27.73 % (重量) 的SiO₂, SiO₂:Na₂O模数为3.22) 和56.8 m³ 的热水混合并将温度调至93 °C。该起始混合物的碱度值 (每100 ml 的起始溶液相对于酚酞的1 N HCl 的消耗量) 为7.0。

在接下来的90分钟的时间内,在保持恒定的碱度值7的情况下,搅拌下于91~93℃将16076kg硅酸钠溶液(8.9%(重量)的 Na_2O ;27.73%(重量)的 SiO_2 ; SiO_2 , Na_2O 模数=3.22,温度为57℃)和2168kg94%的硫酸同时加入到该起始混合物中。然后停止加入硅酸钠溶液。在30分钟内和进一步搅拌下继续加入94%的硫酸直至沉淀悬浮液的pH调节至3.0。所得沉淀二氧化硅悬浮液的固含量为72g/l。将悬浮液用38000升水稀释,通过一个压滤机将沉淀二氧化硅分离出来并用水洗涤。

在洗涤以后,将固含量为19~20%(重量)的滤饼用机械剪切力浆化并加入浓硫酸使pH值为3.0~3.5,然后在一个带有可连续调速的高速雾化器转盘的喷雾干燥器中喷雾干燥。在此操作过程中,约有7.4m³的悬浮液被雾化并喷雾干燥。转盘速度调节为8500rpm。每小时得到约1.5吨二氧化硅。热气的入口温度为700~750℃,尾气温度为140~145℃。通过一个过滤器将喷雾干燥的沉淀二氧化硅从热气流中分离出来并用一个带有分选器的从Neumann-Esser, Aschen购买的滚压机以约1.9吨/小时的产量碾碎。选择碾磨和分选条件使所得产品的颗粒分布如表1所示。得到接近5.25吨的二氧化硅,其物化数据列于表1中。

实施例3 (比较例): 二氧化硅C

在一个75m³的容器中将1680kg硅酸钠溶液(8.9%(重量)的 Na_2O , 27.73%(重量)的 SiO_2 ; SiO_2 , Na_2O 模数为3.22)和56.6m³热水混合并将温度调节至90℃。该混合物的碱度值(每100ml起始溶液相对于酚酞的1N HCl的消耗量)为7.0。

在90分钟时间内,在保持碱度值为恒定值7以及温度为90~91℃的情况下,在搅拌下将21140kg硅酸钠溶液(57℃, 8.90%(重量)的 Na_2O , 27.73%(重量)的 SiO_2 , SiO_2 : Na_2O 模数为3.22)和2851kg94%的硫酸同时加入。

然后停止加入硅酸钠溶液,但继续加入94%硫酸直至在大约25分钟以后为8.5pH值。在pH=8.5时进行30分钟的老化,此时既不加入酸也不加入水玻璃。

最后用94%硫酸将pH调节至大约4.0。在10分钟内所得沉淀二氧化硅的固含量为88克 SiO_2 /升。

将沉淀二氧化硅悬浮液用45920升水稀释，通过一个箱式压滤机将沉淀二氧化硅分离出来并用水洗涤。

将滤饼（固含量约为20%（重量））用机械剪切力浆化并加入浓硫酸使pH为3.7~4.0，然后在一个带有高速雾化器转盘的喷雾干燥中干燥。每小时约有9.0 m³的悬浮液被雾化并喷雾干燥。转盘速度为10000 rpm。每小时得到约1.8吨的二氧化硅（9 m³ × 20%（重量）= 1.8吨SiO₂）。热气的人口温度为700~750℃，尾气温度为113~118℃。二氧化硅颗粒在热气流中的平均停留时间为大约9~10秒。通过一个过滤器将喷雾干燥的沉淀二氧化硅从热气中分离，并用一个滚压机碾碎。所得二氧化硅的物化数据列于表1中。

实施例4

按照实施例1中的相同方式制备根据本发明的沉淀二氧化硅。在沉淀以后，用一个压滤机将沉淀二氧化硅从沉淀悬浮液中分离出来。含有硫酸钠的滤饼不经洗涤。通过机械剪切力-可同时加入少量水-使滤饼浆化，并根据实施例1逐步往下进行。所得二氧化硅的物化数据列于表1中。

实施例5

按照实施例2中的相同方式制备根据本发明的沉淀二氧化硅。在沉淀以后，用一个压滤机将沉淀二氧化硅从沉淀悬浮液中分离出来。含有硫酸钠的滤饼不经洗涤，但通过施用剪切力-可同时加入少量水-进行浆化，并根据实施例2逐步往下进行。所得二氧化硅的物化数据列于表1中。

实施例6

按照实施例3中的相同方式制备根据本发明的沉淀二氧化硅。在沉淀以后，用一个箱式压滤机将沉淀二氧化硅从沉淀悬浮液中分离出来。含硫酸钠的滤饼不进行洗涤，但用机械剪切力并加入浓硫酸（至pH值3.7~4.0）进行浆化，并根据实施例3逐步往下进行。所得二氧化硅的物化数据列于表1中。

实施例7（比较例），二氧化硅D

二氧化硅D 按照实施例1 的沉淀方法制备。用一个膜压滤机将二氧化硅从沉淀悬浮液中分离出来 (2.4 % 固含量)。将滤饼进行旋转闪蒸干燥。在其后不进行研磨。二氧化硅的物化数据列于表2 中。

实施例8 (比较例)：二氧化硅E

二氧化硅E 按照实施例2 的沉淀步骤制备。用一个膜压滤机将二氧化硅从沉淀悬浮液中分离出来 (2.3 % 固含量)。将滤饼进行旋转闪蒸干燥。在其后不进行研磨。二氧化硅的物化数据列于表2 中。

实施例9 (比较例)：二氧化硅F

二氧化硅F 按照实施例3 的沉淀步骤制备。用一个膜压滤机将二氧化硅从沉淀悬浮液中分离出来 (2.4 % 固含量)。将滤饼进行旋转闪蒸干燥。在其后不进行研磨。二氧化硅的物化数据列于表2 中。

实施例10

按照实施例7 制备本发明的沉淀二氧化硅。与实施例7 相比唯一的差别在于含有硫酸钠的滤饼不进行洗涤。所得滤饼具有32.6 % (重量) ($8.6\% \text{Na}_2\text{SO}_4 + 23\% \text{SiO}_2$) 的固含量。这种二氧化硅的物化数据见表2。

实施例11

按照实施例8 制备本发明的沉淀二氧化硅。与实施例8 相比唯一的差别在于含有硫酸钠的滤饼不进行洗涤。所得滤饼具有31.9 % (重量) ($8.9\% \text{Na}_2\text{SO}_4 + 23\% \text{SiO}_2$) 的固含量。这种二氧化硅的物化数据可从表2 得出。

实施例12

按照实施例9 制备本发明的沉淀二氧化硅。与实施例9 相比唯一的差别在于含有硫酸钠的滤饼不进行洗涤。所得滤饼具有33.1 % (重量) ($8.6\% \text{Na}_2\text{SO}_4 + 24.5\% \text{SiO}_2$) 的固含量。这种二氧化硅的物化数据可从表2 得出。

按照实施例1 ~1 2 制备的二氧化硅的物化数据列于表1 和表2 中。

表1

实施例号码	1	2	3	4	5	6
沉淀二氧化硅名称	二氧化硅A	二氧化硅B	二氧化硅C	本发明的二氧化硅	本发明的二氧化硅	本发明的二氧化硅
参 数						
硫酸钠含量, 重%	0.9	1.4	1.1	10.1	10.8	8.2
BET表面积 m ² /g	180	178	121	155	156	118
DBP吸附量, g/100g (无水状态)	246	238	285	235	211	244
干燥损失, % (2h/105℃)	5.2	4.9	4.6	4.9	5.1	4.7
用ALFINE喷气筛的 筛上物, 重%						
>63 μm	8.0	5.3	1.0	2.2	5.1	2.8
>150 μm	0.01	<0.01	0.01	0.02	<0.01	0.04
>250 μm	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01

表2

实施例号码	7	8	9	10	11	12
沉淀二氧化硅名称	二氧化硅A	二氧化硅B	二氧化硅C	本发明的二氧化硅	本发明的二氧化硅	本发明的二氧化硅
参 数						
硫酸钠含量, 重%	1.4	1.3	1.9	8.6	8.9	8.2
BET表面积 m ² /g	190	187	127	164	158	118
DBP吸附量, g/100g (无水状态)	228	234	230	209	214	214
干燥损失, % (2h/105°C)	5.5	4.7	5.0	5.0	5.2	4.7
用ALPINE喷气筛的 筛上物, 重%						
>63 μm	1.8	2.5	4.6	1.6	2.1	3.2
>150 μm	0.01	<0.01	0.03	<0.01	0.01	0.03
>250 μm	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01

其中的物化数据采用下列测定方法测定:

1. BET 表面积

DIN 66131

2. DBP 吸附量:

DIN 53601 / ASTM D2414

3. 干燥损失.

DIN ISO 787 / II, ASTM D 280, JIS K510

1 / 21

4. 用ALPINE 喷气筛的筛上物:

将沉淀二氧化硅用一个 $500\ \mu\text{m}$ 的筛子过筛以除去所有脱气团。将10克筛过的沉淀二氧化硅放在一个特殊喷气筛上并在200 mm水柱的负压下筛分。附着在筛分装置的丙烯酸玻璃覆盖层上的沉淀二氧化硅颗粒可以通过轻拍几下筛子覆盖层的球形突出物而敲下。当从自由流下现象认识到筛上物保持不变时停止筛分。为了安全可靠, 然后继续筛分一分钟。筛分过程一般进行5分钟。在材料只含有 $<500\ \mu\text{m}$ 的颗粒成分的情况下, 样品不进行前面所述的筛分, 而是直接放在喷气筛上。

如果出现成团块现象, 可暂时中断筛分过程并用一个刷子在柔压下将团块破碎。在筛分以后, 小心地轻拍喷气筛得到筛上物并重新称重。

计算: 筛上物以与筛子的筛孔大小相关联的重量的分数表示。

设备: ALPNE 喷气筛, S200 实验室型, 具有按照DIN4188的筛子结构。

硫酸盐含量:

将0.3~0.4克沉淀二氧化硅在超纯氧气流中于 1350°C 下进行热处理。此时所有的硫化物都转化成了 SO_2 , 将其与载气(超纯氧)一起通过一个LECO生产的SC32硫测定仪的红外池。从该红外测定结果得出 SO_4^{2-} 的含量。该测定通过行业标准 (incorporating standards) 检验。

在实施例1.3~2.4中, 对根据实施例1~1.2制备的二氧化硅的涉及应用的性质(挤压)和特性(薄膜性质)进行了试验。

实施例1.3

在一个流化混合器(FM10C型, Thyssen Henschel, Kassel, FRG)中在700 rpm的转速下将750克实施例1的二氧化硅与288克Hostalen GUR 4130(超高分子量高密度聚乙烯, HOECHST AG, Frankfurt a. M.)、6.5克To

panol[®] O 抗氧化剂 (ICI, 英格兰; 丁基化羟基甲苯) 以及4.0克 COLCOLOR[®] E50/G 炭黑母炼胶 (DEGUSSA AG, Frankfurt / Main. 在低密度聚乙烯中含有50%的PRINTEX[®] G 炭黑颜料) 混合, 然后用一个齿轮泵和单喷嘴喷入1590克的Gravex 矿物油942 (壳牌)。这样所得产物为一种可自由流动并可连续计量的粉末, 将其用一个带有220mm宽热平板模具 (Gottfert Prüfmaschinen GmbH, Buchen) 的双螺杆挤压机 (ZSK 30 M 9/2型, Werner & Pfleiderer, Stuttgart) 和一个三滚轮压机 (Polyfol 150 3S型, Ruth Schwabenthan, Berlin) 进行加工而得到一个大约0.25mm厚的薄膜。在50rpm的螺杆速度下, 在挤压机的料腔和模具之间选择150~195℃温度。在挤压机和模具之间测得的熔融温度为190℃。熔融压力 (巴) 和螺杆的扭矩 (最大允许扭矩的%) 可以作为挤压过程中混合物的加工性能的测量而从双螺杆挤出机上读出。然后用已烷将大量矿物油从此薄膜中抽提出来以得到一种微孔隔板薄膜。从制备的薄膜测得的测定值汇总于表3中。这些数值作为实施例16的参考数值。

实施例14

在一个流化混合器 (FM10C型, Thyssen, Henschel, Kassel) 中在700rpm的转速下将750克实施例2的沉淀二氧化硅与250克Hi mont 1900 (超高分子量高密度聚乙烯, Hi mont, 美国)、4.0克COLCOLOR[®] E50/G (在低密度聚乙烯中含有50%PRINTEX[®] G 炭黑颜料, DEGUSSA AG, Ffm.) 以及2.4克Topanol[®] O (丁基化羟基甲苯, 抗氧化剂, ICI, 英格兰) 混合, 然后用一个齿轮泵和单喷嘴喷入1550克的Gravex 942矿物油 (壳牌公司)。这样得到一种可自由流动并可连续计量的粉末, 将其用一个带有220mm宽热平板模具 (Gottfert Prüfmaschinen GmbH, Buchen) 的双螺杆挤压机 (ZSK 30 M 9/2型, Werner & Pfleiderer, Stuttgart) 和一个三滚轮压机 (Polyfol 150 3S型, Ruth Schwabenthan, Berlin) 进行加工而得到大约0.25mm厚的薄膜。在50rpm的螺杆速度下, 在挤压机的料腔和模具之间选择150~195℃的温度。在挤压机和模具之间测得的熔融温度为187℃。熔融压力 (巴) 和螺杆的扭矩 (最大允许扭矩的%) 可以作为挤压过程中混合物的加工性能的测量而从双螺杆挤压机上读出。然后用已烷将大量矿物油从此薄膜中抽提出来以得到一种微孔隔板薄膜。

从该制备的薄膜测得的测定数值汇总于表3中。这些数据作为实施例17的参考数值。

实施例15

按照与实施例13基本相同的方式制备含有作为比较二氧化硅的二氧化硅C(实施例3)的隔板薄膜。考虑到这种二氧化硅的吸附量明显增加,所以油的用量从1590克增加至1900克。另外用从Bayport得到的HOECHST聚合物GUR4132代替GUR4130。挤压机和模具之间测得的熔融温度为193℃。熔融压力为136巴,扭矩为53%。就该薄膜所得测定数值汇总于表3中。这些数值作为实施例18的参考值。

实施例16

在一个流化混合器(FM10C型, Thyssen Henschel, Kassel, FRG)中在700rpm的转速下将750克实施例4的二氧化硅与288克Hostalen GUR4130(超高分子量型高密度聚乙烯, CELANESE, Hoechst AG, Bayport, Texas, USA)、6.5克Topanol[®]O抗氧化剂(ICI, 英格兰, 丁基化羟基甲苯)以及4.0克COLCOLOR[®]E50/G(DEGUSSA AG, Ffm., 在低密度聚乙烯中含有50%PRINTEX[®]G炭黑颜料)混合, 然后用一个齿轮泵和单喷嘴喷入1590克的Gravex 942矿物油(壳牌公司)。采用与实施例13相同的挤压和抽提方法。在挤压机和模具之间测得的熔融温度为195℃。就该薄膜所得测定数据见表3。这些数据与比较例13的数据进行了对比。

实施例17

将实施例5中制备的本发明的二氧化硅按照实施例14的方法和操作步骤进行试验。在挤压机和模具之间测得的熔融温度为175℃, 熔融压力为162巴, 扭矩值为52%, 这也证明这种具有高硫酸钠含量的喷雾干燥二氧化硅具有很值得称赞的挤压性能。就该薄膜所测得的数据见表3。这些数据与比较例14的数据进行了对比。

实施例18

将实施例6中制备的本发明的二氧化硅按照实施例15的方法和操作步骤进行试验。在挤压机和模具之间测得的熔融温度仅为191℃；熔融压力为128巴，扭矩值为50%，这也说明了高盐含量在挤压性能方面的有益效果。就该薄膜测得的数值见表3。这些数值与较例15的数值进行了对比。

表3

实施例号	13	14	15	16	17	18
沉淀二氧化硅	实施例1中的 二氧化硅 A	实施例2中 的二氧化硅 B	实施例3中 的二氧化硅 C	实施例4中的 二氧化硅 二氧化硅	实施例5中的本 发明的二氧化硅	实施例6中的 本发明的 二氧化硅
熔融温度 熔融压力 扭矩	℃ bar %	187 180 57	193 136 53	195 184 63	175 162 52	191 128 50
电阻率 浸泡20分钟以后 浸泡24小时以后	mΩ·英寸 ² 每 密耳	1.42 1.23	2.77 1.88	1.76 1.39	1.68 1.12	2.23 1.58
收缩度 在水中存放1小时并 在空气中干燥8小时后 HD QD	% %	6.5 3.7	4.5 3.0	5.1 2.4	5.5 2.4	4.7 2.6
机械性能: 刺穿阻力 COD断裂伸长率 COD拉伸强度	N % N/mm ²	未测定 945 7.12	未测定 697 5.82	10.7 593 7.64	未测定 654 4.96	11.3 607 8.37

实施例1 9

按照实施例1 3 的方法和步骤测验按照实施例7 制备的二氧化硅的与应用有关的性质。在挤压机和模具之间测得的熔融温度为1 9 2 °C。就该薄膜测得的数据见表4 。这些数据与实施例2 2 的数据进行了比较。

实施例2 0

按照实施例1 4 的方法和步骤测验按照实施例8 制备二氧化硅的与应用有关的性质。在挤压机和模具之间测得的熔融温度为1 8 1 °C。就该薄膜测得的数据见表4 。这些数据与实施例2 3 的数据进行了对比。

实施例2 1

按照实施例1 5 的方法和步骤测验按照实施例9 制备的二氧化硅的与应用有关的性质。在挤压机和模具之间测得的熔融温度为1 9 2 °C。就该薄膜测得的数据见表4 。这些数据与实施例2 4 的数据进行了比较。

实施例2 2

将实施例1 0 中制备的本发明的二氧化硅按照实施例1 9 的方法和步骤进行试验。只是油的用量改为1 4 5 0 克。本发明的二氧化硅的高盐含量以非常有利的方式影响挤压数据（见表4 ）。就该薄膜测得的数据见表4 。这些数据与比较例1 9 的数据进行了对比。

实施例2 3

将实施例1 1 中制备的本发明的二氧化硅按照实施例2 0 的方法和步骤进行试验。由于本发明的二氧化硅的高盐含量使挤压数据（见表4 中的熔融温度、熔融压力和扭矩）明显降低，这对挤压过程有有利影响。就该薄膜测得的数据见表4 。这些数据与比较例2 0 的数据进行了对比。

实施例2 4

将实施例1 2 中制备的本发明的二氧化硅按照实施例2 1 的方法和步骤进行试验。在挤压机和模具之间测得的熔融温度为1 8 9 °C的较低值。熔融压力和扭

矩值也趋于降低，这对混合物的挤压（可加工性）具有非常有利的影响。就该薄膜测得的数据见表4。这些数据与比较例2 1的数据进行了对比。

一般来说，从表3 和表4 可以推断出，在将 Na_2SO_4 含量小于2.5%（重量）的二氧化硅制得的隔板产品的数据与具有较高盐含量的二氧化硅制得的隔板产品的数据相比，较高的盐含量总是使扭矩降低。这也适用于模具压力和熔融温度。因此较高的盐含量改善了混合物的可加工性（实施例1 3 与1 6，1 4 与1 7，以及实施例1 9 与2 2，2 0 与2 3 进行对比）。

从薄膜数据可以明显看出，由具有高 Na_2SO_4 含量的二氧化硅组成的隔板其皱缩值明显较低。而尽管二氧化硅含量低（10%），但其电学和机械数据几乎完全没有改变（实施例1 3 与1 6，1 4 与1 7，1 9 与2 2，2 0 与2 3 进行对比）。

实施例2 5

将1500克商品二氧化硅Ultrasil[®] VN3 fbg 与Hostalen GUR 4130 Bayport（超高分子量高密度聚乙烯，CELANESE, Bayport, Texas, USA）、8.0克COLCOLOR[®] E50/G炭黑母炼胶（在聚乙烯中含有50%PRINTEX[®] G炭黑颜料，DEGUSSA AG, Ffm.）、13.0克Topanol O抗氧化剂（丁基化羟基甲苯，ICI，英格兰）、以及3180克的Gravex-Del 942（壳牌公司的矿物油）混合并按照实施例1 3 描述的方法进行加工。并且按照实施例1 3 的描述挤压成含油的隔板薄膜（黑板）。将该含油的隔板薄膜按照前面所述的加工方法用正己烷抽提至残油含量为12~14%（重量）。将这种灰板按照实施例2 7 进行存放试验。

表4

实施例号	19	20	21	22	23	24
实施例号	19	20	21	22	23	24
预淀二氧化硅	实施例7中 的二氧化硅 D	实施例8中 的二氧化硅 E	实施例9中 的二氧化硅 F	实施例10中 的本发明的 二氧化硅	实施例11中 的本发明的 二氧化硅	实施例12中 的本发明的 二氧化硅
熔融温度 ℃	192	181	192	186	175	189
熔融压力 bar	174	172	176	156	165	172
扭矩 %	62	55	68	57	51	64
电阻率 mΩx英寸 ² 每密耳	2.28 1.65	1.52 1.02	2.22 1.50	2.39 1.78	1.60 1.07	2.15 1.40
皱缩度 在水中存放1小时并 在空气中干燥8小时后						
HD %	5.8	5.2	4.3	3.8	4.8	3.3
QD %	3.7	3.4	2.4	2.2	3.0	2.0
机械性能: 刺穿阻力 QD断裂延伸率 QD拉伸强度	13.0 710 6.85	未测定 645 5.50	12.2 645 8.65	14.6 790 7.44	未测定 670 5.33	13.8 未测定 10.89

实施例2 6

将130克商品二氧化硅Ultrasil[®] VN3 fbg和150克无水硫酸钠根据实施例2 5加工成一种含油的隔板薄膜。将该薄膜根据实施例2 5所述进行抽提并根据实施例2 7进行存放试验。

实施例2 7

在所称“浸泡研究中”，（在“电池酸”（37%硫酸）和水（蒸馏水）介质中存放），将实施例2 2、2 5和2 6中抽提至残油含量为1.2~1.4%（重量）的薄膜存放8个星期的时间，并在存放1小时、1天、1星期、2星期、4星期、6星期和8星期以后分别对这些样品进行电阻率测定。在水中存放的薄膜在进行电阻率测定之前不经干燥，而在电池酸中以湿状态进行测量。

这一系列测量的结果汇总于表5中。

表5

不同隔板在电池酸和水中存放数星期后电阻率随时间的降低

二氧化硅	Ultrasil VK3-HSC	Ultrasil VK3 fbg	Ultrasil VK3 fbg*10 ⁶ H ₂ SO ₄	Ultrasil VK3-HSC	Ultrasil VK3 fbg	Ultrasil VK3 fbg*10 ⁶ H ₂ SO ₄
隔板的实施例号码	22	25	26	22	25	26
存放时间:	电阻率数值 $\Omega \cdot \text{英寸}^2/\text{密耳}$					
存放类型:	存放在酸中			存放在水中		
1小时	1.99	3.09	3.53	1.95	2.41	3.47
1天	1.71	2.22	2.68	1.76	1.97	2.59
1星期	1.39	2.20	2.43	1.60	-	2.59
2星期	1.23	-	2.24	1.39	1.87	2.60
4星期	1.27	1.68	2.19	1.25	1.85	2.34
6星期	1.14	1.68	2.03	1.21	1.82	2.21
8星期	1.12	1.68	2.03	1.27	1.83	2.20

令人惊奇的是，可以确定：

- 与具有常规盐含量的二氧化硅的薄膜相比，具有高盐含量的二氧化硅的隔板在两种介质中存放1 小时后的起始电阻率降低了50 % 以上。

- 添加晶体硫酸钠的样品的起始电阻率增加。这就是说不仅仅是亲水试剂的添加而且是其高度分散分布引起了上述效果。

- 具有高盐含量的本发明的隔板在存放仅仅大约两星期后其最后电阻率与商业产品Ultrasil[®] VN3 fbg 的隔板现时能达到的电阻率相比低33 %。

- 通过简单添加硫酸钠而生产的隔板的最终电阻率与用本发明的二氧化硅生产的隔板的起始电阻率相当或更高。

- 存放介质 - 电池酸或水 - 对观察到的现象没有表现出持久的差别。存放在酸中得到的电阻率值与存放在水中相比趋向于低8 ~12 %。